

## AROMATIC AGENT

**Publication number:** JP1046467 (A)

**Publication date:** 1989-02-20

**Inventor(s):** KUSANO HIROSHI; MORITA TAKAMITSU; WATANABE JIYUNYA

**Applicant(s):** MITSUBISHI CHEM IND

**Classification:**

- international: **C11B9/00; A61L9/04; C09K3/00; C09K3/00; C11B9/00; A61L9/04; C09K3/00; C09K3/00;** (IPC1-7): A61L9/04; C09K3/00; C11B9/00

- European:

**Application number:** JP19870201563 19870812

**Priority number(s):** JP19870201563 19870812

### Abstract of JP 1046467 (A)

**PURPOSE:**To enhance the lasting property of aromatic effect and to improve moldability, by a method wherein a porous resin imprinted with a fragrance component is added to and kneaded with a thermoplastic resin and the resulting mixture is molded. **CONSTITUTION:**A porous resin impregnated with a fragrance component is added to and kneaded with a thermoplastic resin and the kneaded mixture is molded. As the porous resin, a porous crosslinked copolymer obtained by polymerizing a monomer having at least one vinyl group in the molecule thereof and a monomer having at least two vinyl groups can be designated. The pore volume of the porous resin is within a range of 0.1-5.0ml/g and the particle size thereof is pref. 0.1-1,000 $\mu$ m.; The composition ratio of the porous resin impregnated with the fragrance component and the thermoplastic resin is optimized from the aspect of good compatibility and good moldability and pref. within a range of 0.1:99.9-50:50.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

モノマーとしては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $\gamma$ -メチルスチレン、 $\delta$ -メチルスチレン等のスチレン誘導体、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル基を有する脂肪族類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル等のビニル基を有する脂肪族エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸ビニルなどを挙げることもできる。

一方、分子内に少なくとも2つのビニル基を有するモノマーとしては、ジビニルベンゼン、ジビニルエチルベンゼン等のジビニルベンゼン誘導体類、エチレンジリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジリコールジ(メタ)アクリレート等のモノ酸はいはポリエチレンジリ

モノマーとしては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $\gamma$ -メチルスチレン、 $\delta$ -メチルスチレン等のスチレン誘導体、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル基を有する脂肪族類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル等のビニル基を有する脂肪族エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸ビニルなどを挙げることもできる。

一方、分子内に少なくとも2つのビニル基を有するモノマーとしては、ジビニルベンゼン、ジビニルエチルベンゼン等のジビニルベンゼン誘導体類、エチレンジリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジリコールジ(メタ)アクリレート等のモノ酸はいはポリエチレンジリ

ダイヤイオン<sup>®</sup> H P 1 0、H P 2 0、H P 3 0、H P 4 0、H P 5 0 (細孔容積 (ml/g) 各 0.890、1.077、0.990、0.687、0.874 いずれも三菱化成工業株式会社製造及び販売)

香料としては、比較的沸点が高く多孔性の樹脂に対して含浸されるものであり、かつ融解、成型時に化学変化を受けにくいものであればいずれのものをも用いることができる。たとえば、ローズ、レモン、ジャスミン、パイオレット、スズラン、カンモグセイ、スイカズラ、クチナシ、カーネーション、カトレア、タールミント、ラベンダー、ブーケ、キョーチャクトウ等の香りを有する天然または合成の香料が用いられる。また、人工的に調製、調香される香料も使用することができ

また多孔性の樹脂への香料成分の含浸は固体または液体を溶解させて行なりが、低沸点溶媒例えばアセトン、メタノール、エタノール、エチルエーテルにより香料成分を溶めた状態で含

(発明が解決しようとする問題点)  
しかしながら、これらの芳香剤にあつては、素材の種類が限定されるため、芳香剤の形態等に制限があり商品の形態が限られてしまうと賣り欠点を有している。

また、これらの限定された素材を使用した芳香剤では香料成分の保持力が弱く、香料成分の放出が初期に大きく数日の期間で香料成分が揮散してしまふという欠点を有している。

(問題点を解決するための手段)  
すなわち、本発明は、香料成分を含浸させた多孔性樹脂を熱可塑性樹脂に添加し、混練し、七して成型することにより製造する芳香剤を要旨とする。

多孔性の樹脂としては、分子内に少なくとも1つのビニル基を有するモノマーと、少なくとも2つのビニル基を有するモノマーとを重合して得られる多孔性の架橋共重合体を挙げることもできる。

分子内に少なくとも1つのビニル基を有する

コールジ(メタ)アクリレート類、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の分子内に3つのビニル基を有するモノマー類などを挙げることができる。

本発明の多孔性の樹脂の製造方法としては、分子内に少なくとも1つのビニル基を有するモノマーと分子内に少なくとも2つのビニル基を有するモノマーとを公知の方法により、例えばラジカル重合開始剤の存在下、重合ポリマーに対して酸溶媒でありかつ重合反応に対して不活性であるような溶媒(たとえばアルコール類、炭化水素類等)を共存させて重合させることにより得ることが出来る。

また、多孔性を付与させる重合方法としては、例えばポップコーン重合法、懸濁重合法等が用いられる。

本発明に使用する多孔性の樹脂としては、 $0.1 \sim 5.0 \text{ ml/g}$  の細孔の細孔容積を有するものを挙げる事ができる。

本発明に使用し得る多孔性の樹脂としては、

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-46467

⑬ Int.Cl. <sup>4</sup>	⑭ 識別記号	⑮ 特許請求の範囲
A 61 L 9/04 C 09 K 3/00 C 11 B 9/00	110	679-4C 7537-4H 7229-4H

⑯ 発明の名称	芳香剤
⑰ 発明者	草野 裕志
⑱ 発明者	森田 高光
⑲ 発明者	渡辺 純哉
⑳ 出願人	三菱化成株式会社
㉑ 代理人	井理士 長谷川 一

従来、芳香剤としては、香料を液体又は、固体のまゝ、もしくは適当な希釈剤で希釈し、自然酸化、塗布、噴霧する方法等で使用されるものがあった。しかしこれらの方法では、芳香の持続時間が短かく、かつ使用目的によっては、成型性が悪いという欠点があった。

さらに持続性や成型性を改良した芳香剤としては、香料成分を天然素材の有機高分子に含浸し、混練したもの为主として研究され、また製造販売されている。

また、予め香料等を含浸吸着させた無機多孔性固体を、合成樹脂多孔体に混入することにより、芳香に持続性を有する多孔体(特開昭54-30261号)、あるいは香料を吸着させた炭素とポリオレフィン系樹脂とから得られた成型体の表面に芳香抑制効果を有する有機層を設けて、長期間芳香を持続させるようにした芳香剤(特開昭54-703773)等が提案されている。

また、脱臭化のための技術として種々の香料成分を含浸した数多くの芳香剤が研究され、また製造販売されている状況にある。

条件は、熱可塑性樹脂の有する成型温度により行えばよい。

また多孔性の樹脂に香料成分を含浸させたものと熱可塑性樹脂との組成比はそれぞれ組合せの相溶性の良さ、成型性の良さ等により最適化されるが一般的には0.1：99.9から50：50の範囲が用いられる。

また多孔性樹脂の粒径としては0.1～1000μmの大きさのものを挙げることができ、この粒径はあらかじめ混練前に調整するか或いは成型時の混練時に調整することにより達成される。

成型する芳香剤はビーズ状、粉末状、板状、膜状、練練状等いかなる形態でもよいが、この形状は用途、目的に応じて採用すればよい。例えば造花、人工芝、玩具、住居用材料等の幅広い用途に使用することができる。

(実施例)

次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

- 8 -

横10cm、厚さ3mmの板状にプレス成型を行った。プレス成型は第1表の条件でホットプレスを行ない、次いでコールドプレスをを行った。

第1表

	温度	圧力	時間
ホットプレス	190℃	30kg/cm <sup>2</sup>	1分間
コールドプレス	25℃	50kg/cm <sup>2</sup>	5分間

得られた板状芳香剤は室温で放置した場合、半年間にわたり芳香を有し、3か月後においても初期と同等の芳香を有していた。

実施例2

実施例1と同様にして第2表に示す組み合わせにより芳香剤を製造した。

- 10 -

浸させる方法も用いられる。

多孔性の樹脂に香料成分を接触させた後に残る香料成分の除去は、戸通による香料溶液の分離後送風乾燥あるいは真空乾燥等の方法により行なえばよい。

本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、いずれのものも用いることができるが例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリイソブレン等の付加重合分子、ポリアミド、ポリエステル等の重縮合高分子などを用いることができる。

また、これらの組合せからなる熱可塑性樹脂の共重合物或いは混合物をも用いることができる。

本発明で使用する多孔性の樹脂に香料成分を含浸させたものを熱可塑性樹脂に添加し、混練、成型する方法としては通常の成型方法を用いることができる。たとえば押出し成型或いは射出成型の如き方法が用いられる。これらの成型の

- 9 -

実施例1

(香料成分の含浸)

マクロポラス型のジビニルベンゼンにより集積したポリスチレンビーズ、ダイイイオン®HP20(三浚化成工業株式会社製造、細孔径：1.0777ml/g)20gに、レモンの香料D-リモネン50gを室温で接触させることにし、より含浸し3時間放置した。戸通により未含浸の香料成分を除去し、5時間送風乾燥し、香料含浸樹脂49.4gを得た。得られた樹脂は、樹脂1g当り1.47gの香料が含まれていた。

(混練及び押出し)

ポリエチレン(ダイイポリマー株式会社製造、三菱ポリエチレン、FW200)450gに上記で得られた香料含浸樹脂50gを加えたものをチップ状ガス炉雰囲気下160℃で内径30mmのノード型押出し成型機を用いて混練後、直径7mmのチップを得た。

(プレス)

押出し成型により得た芳香剤原料を、縦10cm、

- 9 -

- 465 -

- 466 -

第2表

実験番号	多孔性樹脂	香料	熱可塑性樹脂	成型
1	ダイイイオンHP20	オスミナール	ノバミッド1010J 三浚化成工業特許	射出
2	ダイイイオンHP40	ローズP	ノバテックP 4300J 三浚化成工業特許	射出
3	ダイイイオンHP50	ローズP	ユニベレットRY523 ユニベレット特許	射出

得られた板状芳香剤は室温で放置した場合、すれも半年間にわたり芳香を有し、3か月後においても初期と同等の芳香を有していた。

(発明の効果)

本発明の芳香剤は、芳香効果の持続性が高く、かつ成型性が良好である。

- 11 -